

011705885

WPI Acc No: 1998-122795/199812

XRAM Acc No: C98-040363

XRPX Acc No: N98-097731

Conductive matrix composition - comprises polymer with polymerised units of e.g. alkyl or alkylthioalkyl ester of e.g. acrylic acid and poly(alkyleneoxy)acrylate comonomer, etc.

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO (ROHM )

Inventor: LA FLEUR E E; LAFLEUR E E

Number of Countries: 029 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 825619	A2	19980225	EP 97305441	A	19970721	199812 B
CA 2209878	A	19980123	CA 2209878	A	19970709	199827
JP 10106345	A	19980424	JP 97211401	A	19970722	199827
KR 98012689	A	19980430	KR 9734260	A	19970722	199917
US 5897974	A	19990427	US 9622544	A	19960723	199924
			US 97873406	A	19970612	
MX 9705589	A1	19980201	MX 975589	A	19970723	199954
CN 1174859	A	19980304	CN 97115464	A	19970722	200208

Priority Applications (No Type Date): US 9622544 P 19960723; US 97873406 A 19970612

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 825619	A2	E	9	H01B-001/12	
Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC NL PT RO SE SI					
CA 2209878	A			C08L-033/04	
JP 10106345	A		9	H01B-001/12	
KR 98012689	A			H01M-010/40	
US 5897974	A			H01M-006/18	Provisional application US 9622544
MX 9705589	A1			H01M-006/18	
CN 1174859	A			C08L-033/06	

Abstract (Basic): EP 825619 A

A conductive matrix composition comprises: (a) 10-90% of a first polymer, having a Tg below -35 deg. C and a weight average molecular weight of 20,000 or more, of polymerised units of: (i) 0-90% of polymerised units of an alkyl or alkylthioalkyl ester of (meth)acrylic acid; and (ii) 10-100% of polymerised units of a poly (alkyleneoxy) (meth)acrylate comonomer of formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2\text{CHR1O})_p\text{R}_2$ ; (b) 10-90% of a second polymer, of weight average molecular weight 30,000 or more, of polymerised units of alkyl ester(s) of (meth) acrylic acid; and (c) 0.5-20% of a conductive salt having alkali earth or alkali metal cations. The first and second polymers are miscible, and the conductive salt is miscible with the matrix composition. In the formula: R and R1 = H or CH3; R2 = 1-20C (cyclo)alkyl, aryl, alkaryl, or aralkyl; and p = 1-1000.

Also claimed is a lithium cell.

USE - Used as electrolytes for cells, batteries, electrochromic displays, and sensors.

ADVANTAGE - The electrolyte is non-plasticised, melt processable, solid and dimensionally stable.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106345

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08
71/00		71/00
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18
		E
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-211401	(71) 出願人 590002035
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月22日	ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19108-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア、インディベ ンデンス モール ウェスト 100
(31) 優先権主張番号	0 2 2, 5 4 4	
(32) 優先日	1996年7月23日	
(33) 優先権主張国	米国 (US)	
		(72) 発明者 エドワード・エwert・ラ・フリューア アメリカ合衆国ペンシルバニア州18974、 ワーミンスター、クリークウッド・ドライ ブ 1190
		(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 固体ポリマー電解質

(57) 【要約】

【課題】 セル、バッテリー、エレクトロクロミックディスプレイ及びセンサーに用いることのできる、イオン導電性を有する固体電解質を提供する。

【解決手段】 一つがポリ(1, 2-アルキレンオキシ)側鎖を有する二つのアクリルポリマーの混和性ブレンドと可溶性リチウム塩とから、揮発性極性溶媒の必要のない小型の再充電可能な電池において有用な導電性ポリマー系が与えられる。両方の成分の分子量を制御すると共に-35℃未満のガラス転移温度を有する一つのポリマーを用いることによって、通常の熱可塑性によって可撓性のフィルムを形成することができる。導電性の塩、好ましくはLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は、アクリルポリマーを形成する重合中に導入することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) -35℃以下のガラス転移温度及び少なくとも20,000の重量平均分子量を有し、

(i) アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル又はアルキルチオアルキルエステルの重合単位0~90%、及び(ii) 次式:

$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O})_p-\text{R}_2$   
(式中、RはH又は $\text{CH}_3$ であり、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ であり、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール又はアルアルキルであり、pは1~1000である)のポリ(アルキレンオキシ)(メタ)アクリレートモノマーの重合単位10~100%の重合単位を有する第1のポリマー10~90%;

(b) 少なくとも30,000の重量平均分子量を有し、アクリル酸又はメタクリル酸の少なくとも一つのアルキルエステルの重合単位を有する第2のポリマー10~90%;

(c) アルカリ土類金属カチオン又はアルカリ金属カチオンを有する電気伝導性塩0.5~20%を含み、マトリクス組成物の第1のポリマー及び第2のポリマーが混和性であり、電気伝導性塩がマトリクス組成物に混和性である、電気伝導性マトリクス組成物。

【請求項2】 pが8~10である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 第2のポリマーがメチルメタクリレート重合単位とエチルアクリレート重合単位とのコポリマーであり、第1のポリマーの成分(i)がエチルアクリレートである請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 電気伝導性塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 リチウム塩が $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 正電極、正電極に対向する負電極、及びその間に置かれている固体電解質を含み、固体電解質が請求項1に記載の組成物であることを特徴とするリチウムセル。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、セル、バッテリー、エレクトロクロミックディスプレイ(electrochromic display)及びセンサーに用いることのできる、イオン伝導性を有する固体電解質に関する。

【0002】固体電解質は、液体電解質からの漏れという問題が避けられ、液体電解質系の過充電及び引き続く不安定性に対する保護の必要がなく、製造の容易性が向上し、比較的容易に特殊な形状及び寸法のものを製造することができるので、電解槽、電池、電解コンデンサーなどの製造に望ましい。最良の結果のためには、固体電解質は、幅広い温度にわたる構造保持性と共に軽量性を

有するというような良好な機械特性を示さなければならない。他の望ましい特性は、例えば成形、押出又は熱成形によって製造が容易であることである。さらに、液体電解質と競合するためには、固体電解質の電気伝導性は同等でなければならない、さもなくば、セルは極めて低い容量を有し、寸法を望ましくなく大きくする必要が生じるようになる。

【0003】現在知られている「固体」のポリマー電解質は、高分子ポリマー又は低分子量有機化合物、非揮発性溶媒及びリチウム塩の混合物から製造される。現在までの経済的かつ実際に実行可能な方法は、薄膜を注型する前に固体ポリマー及び塩を高沸点極性有機溶媒中に溶解する工程を包含するものである。

【0004】室温における満足できる電気伝導特性を、ここで列挙する他の望ましい特徴と共に有する、溶媒を含まない固体電解質を調製するために数多くの試みが報告されているが、いずれの系も完全には満足できるものではない。

【0005】エチレンオキシドのポリマー(PEO)はイオン伝導体として満足できる特性を有しているが、適度に機能させるためにはプロピレンカーボネート又はエチレンカーボネートのような溶媒を必要とすることが当該技術において知られている。(メタ)アクリロイル基のような遊離基重合性官能基で一方又は両方の末端をキャップしたかかるポリマーに関する幾つかの文献があり、これらのポリマーは、もはや電気伝導性のために溶媒を必要としない固体化形態に重合することができる。この方法の欠点は、架橋又は3次元ネットワークの形成が起こり、このためにポリマーをエンジニアリング電池製造のための有用な形状及び形態に製造することが阻害されるということである。

【0006】従来技術の代表例として、高橋らの米国特許第4,908,283号があり、低分子量(重合度=1~30)ポリ(エチレンオキシド)のモノメタクリレート又はモノアクリレートエステル又はジメタクリレート又はジアクリレートエステルの分子量200~3000の架橋ポリマー及び無機イオン塩を含む硬化又は架橋組成物が教示されている。高橋は、更に、水感受性可塑剤ポリ(アルキレン)グリコールの存在を必要とする、硬化させていない固体電解質を教示している。

【0007】而して、可塑化されておらず、溶融加工可能な、固体で寸法的に安定な電気伝導性電解質フィルムに対する必要性が未だ存在している。本発明者は、溶解された電気伝導性塩を含む二つのアクリルポリマーのポリマーアロイ又は混和性ブレンドである、可塑剤の必要性及び電気伝導性組成物を架橋する必要性という従来技術の問題点を解決した組成物を見出した。

【0008】この組成物において、剛性と可撓性とを合わせて示し、これによって小型電池などにおいて用いることができる、溶媒の必要なしに、水に対して良好な抵

抗性を有して、本発明のアレンドの他の望ましい物理特性を示さないポリ（エチレンオキシド）をベースとする無数の系と少なくとも同等の電気伝導性を有する、電気伝導性塩を含む熱加工可能な非架橋ポリマーアレンドが見出された。

【0009】更に詳しくは、本発明者は、(a) - 35℃以下のガラス転移温度及び少なくとも20,000の重量平均分子量を有し、(i)アクリル酸又はメタクリル酸のアクリル又はアクリルオパールキエスチルの重合単位0~90%、及び(ii)次式：

$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O})_p-\text{R}_2$   
 (式中、 $\text{R}_1$ は $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ であり、 $\text{R}_2$ は $\text{H}$ 又は $\text{CH}_3$ であり、 $\text{R}_1$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、シクロアルキル、アリール、アリカリール又はアルキルであり、 $p$ は1～1000である)のポリ(アルキレンオキシ)( $\times$ タ)アクリレートモノマーの重合単位10～100%の重合単位を有する第1のポリマー10～90%；

(ロ) 少なくとも30,000の重量平均分子量を有し、アクリル酸又はメタクリル酸の少なくとも一つのエチレン単位を有する第2のポリマー10～90%；

(c) アルカリ土類金属チオネ又はアルカリ金属チオネを有する電気伝導性塩0.5～20%を含む、フトリック組成物の第1のポリマー及び第2のポリマーと混和性である電気伝導性塩がフトリック組成物に混和性である電気伝導性フトリック組成物を見出し

合である。他の好ましい懸架は、第2のポリマーがメチルメタクリレート重合単位とエチルアクリレート重合単位とのコポリマーであり、第1のポリマーの成分(1)がエチルアクリレートである場合である。

【0010】本明細書においては、以下の定義を用い

る。相溶性 (compatible) としては、二つの成分の特性の少なくとも平均と一致する物理特性を示すことを意味し、一方「混和性 (miscible)」とは、アレン下中に約 50 m を超える寸法のドメインが抽出されず、アレンが単一のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有することを意味する。パーセントは重量基準である。

【0011】本発明は、また、正電極、正電極に対向する負電極、及びその間に置かれている固体電解質を含む、固体電解質が二つのポリマー及び電気伝導性塩の混合物から形成される上記記載の電気伝導性ポリマー組成物であるリチウムセルを含む。

【0012】複合マテリアル組成物の第1のポリマー

は、ホリ（アルキレスオキシ）アクリレート又はメタクリレート重合単位のホモポリマー、又は、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル又はアルキルチオアルキルエーテルの重合単位とホリ（アルキレスオキシ）アクリレート又はメタクリレートとのコポリマーであつて、

モノは、その光化学安定性のゆゑに好ましい。  
基である。メチルエタニル、すなわち  $R = C_2H_5$  である  
キル、 $C_6 \sim C_{20}$  アル又は  $C_7 \sim C_{30}$  アルカリール  
未清である場合には、 $R_2$  は、好ましくは、 $C_3 \sim C_{20}$  アル  
好ましい。好ましい範囲は  $p = 3 \sim 50$  である。 $p$  が 3  
の場合には、 $R_2$  は  $C_1$  又は  $C_2$  アルキル基であることが  
1000 である) のものである。 $p$  が 3 ~ 1000 であ  
ール、アルカリール又はアルキルであり、 $p$  は 1 ~  
あり、 $R_2$  は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、シクロアルキル、アリ  
(式中、 $R$  は  $H$  又は  $C_2H_5$  であり、 $R_1$  は  $H$  又は  $C_2H_5$  で  
 $C_2H_5 = CH_3 - COO - (CH_2 - CHR_1 - O)_p - R_2$   
モノマーは、次式：

[illegible]

【0014】第2のポリマーのアクリル酸又はメタクリル酸成分のアルキルエステルは、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ソロビルアクリレート、ノルマルブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、

[illegible][illegible]

ル×タクリート、シクロ×キル×タクリート、イ  
ソホルニル×タクリート、3、3、5-トリ×チルシ  
クロ×キル×タクリートなどであり。

【0015】二つのポリマーの相互遷和性が保持される  
限りにおいて、他のモノマーを、組成物のポリマー成  
分のいずれか又は両方の中に存在させることができる。

ばUV光に曝露することによってラジカルを生成する架橋開始剤によって架橋することができる。

【0019】アルカリ土類金属又はアルカリ金属の電気伝導性塩は、モノマーの重合を開始して第1又は第2のポリマーを形成する前にモノマー混合物中に存在させることができ、或いは、固体電解質を形成する前に従来の配合法（混合を確実にするために少量の揮発性で除去可能な溶媒を必要とする場合がある）によってポリマー中に添加することができる。好ましい塩はリチウム塩であり、PEO関連系のための電気伝導性塩として有用であり、従来技術において教示されている任意のもの、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  などであってよく、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  がより好ましい。大きくて可溶性の対イオンを有する他のリチウム塩を用いることもできる。用いるリチウムの最少量を決定するために幾つかの実験が必要である場合がある。

【0020】本発明で特許請求する組成物は、正電極、正電極に対向する負電極、及び電荷の移動のための手段として作用する特許請求する組成物である固体電解質を含むリチウムセル中に含まれることができる。電池は、電子部品及び電気部品の電源として有用であり、再充電可能である。電気伝導性配線、電極物質の移動を防止するための透過性又は半透性膜、電極表面への付着物を防止するための添加剤をはじめとする種々の補助材料を電池中に存在させることもできる。

【0021】以下の実施例によって、本発明の独特の組成物の特性を示す。実施例において示す組成は、他に示さない限りすべて重量%である。

【0022】表において以下の略号を用いる。MMA=メチルメタクリレート；EA=エチルアクリレート；M1=モノメチルエチル-ポリ（エチレングリコール）（400）-モノメタクリレート；M2=2（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート；M3=モノメチルエチル-ポリ（エチレングリコール（350））-モノメタクリレート；M4=ポリ（プロピレングリコール（400））モノメタクリレート。

【0023】例A  
第1及び第2のポリマーのバルク重合：工程  
1. 第1のポリマー  
第1のポリマーは、以下によって例示されるバルク重合法によって調製することができる。

【0024】エチルアクリレート（EA）とモノメチルシポリ（エチレングリコール（400）モノメタクリレート）（M1）との比9：1を有するモノマー混合物を調製した。混合物は、エチルアクリレート（EA）87.7%、モノメチルシポリ（エチレングリコール（400）モノメタクリレート）9.7%、1，1'-アソピス（シクロヘキサソカルボニトリル）0.07%及びノドデシルメルカプタン2.44%を含んでいた。こ

重合混合物にメルカプタン又は幾つかの他の連鎖移動剤を含ませて分子量を制御することができる。形成される第2のポリマーに低レベルで多官能性モノマーを含ませ、形成されるポリマーの再加工性を保持することができる。以下に、好ましいポリマー組成物は、以下の分子のために架橋剤を用いないことが好ましい。

【0016】好ましいポリマー組成物は、以下の分子

的に混和性のポリマーを含む。

(a) モノメチルシポリ（エチレングリコール（Mw=400）モノメタクリレート）（MPEG（400））（実施例においてM1として示す）の重合単位10重量%及びエチルアクリレートの重合単位90重量%を含む第1のポリマー5〜95重量%；

(b) エチルアクリレートの重合単位40重量%及びメチルメタクリレートの重合単位60重量%を含む第2のポリマー5〜95重量%。

【0017】本発明において記載する二段階（スタ）アクリルコポリマーは、商業的に入手可能なモノマーを用いて、 $\text{is it the vinyl}$ 重合又は乳重合法によって調製することができる。得られる電気伝導性マトリックス組成物の最良の電気伝導特性を得るためには、モノマーは高い純度のものとなければならず、電気伝導性に悪影響を与えたり又は電極を攻撃するポリマー中の不純物や他の好適に採用される重合法によってポリマーを製造することもできる。一つの好ましい方法は、連続供給攪拌タンク反応容器（CSTR）を用いること、例えば、第1のポリマーをバルク形態で重合し、次にこのポリマーを、第2のポリマーを形成するモノマーと共にCSTR中に移すことである。少量の未反応モノマーが第2の重合中に連行されると、概して二つのポリマーの混和性が増加する。

【0018】第1のポリマーの重量平均分子量は、20,000〜150,000の範囲であってよいが、より高い分子量を用いることができる。好ましい分子量範囲は30,000〜100,000である。最終段階のポリマーの重量平均分子量は、30,000〜50,000の範囲であってよいが、より高い分子量を用いることができる。100,000〜200,000の好ましい分子量範囲は、プロセス組成物の熱的安定性及びプロセスの安定性を保持しながらポリマー-アクリル加工を容易にするのに好ましい。熱処理の過程において、販売される最終物品の物理特性を改良する目的で少量の添加剤をポリマーに加えることができるが、最良の電気伝導性を得るためには、これらを最小量にとどめることが好ましい。添加剤の例としては、以下の種類の化合物の一つ又は複数を挙げることができる：酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、静電防止剤、スリッパ剤、着色剤、充填剤及び他の化合物。第2のポリマーは、製造及び電気伝導性塩の配合が完了した後に、例えば、

の混合物をガラス容器に入れ、その中で混合物を窒素のような不活性ガスでバージした。バージの後、モノマー混合物を抜出し、窒素雰囲気下に保持した。次に、混合物を、一連のフィルターを通して最大速度15g/分で連続流動攪拌タンク反応容器(CFSTR)中にポンプで送り、その中でモノマーを共重合して、86重量%のモノマー転化率を得た。重合は105~125℃の範囲の温度で行った。この温度範囲において、操作圧力及び攪拌速度を、それぞれ、120psi及び300rpmに設定した。重合反応は発熱反応であるので、冷却ジャケットを用いて反応容器の温度を制御した。重合は、ニートで、即ち溶媒の不存在下で行った。

#### 【0025】2. 第2のポリマー

第1のポリマー及び残留モノマーを含む混合物を、以下の成分：第1のポリマー49.9重量%、メチルメタクリレート(MMA)29.9重量%、EA 19.9重量%、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)0.03%及びn-ドデシルメルカプタン0.25%を含むモノマー混合物中に溶解した。混合物を、同様に、窒素でバージし、抜出し、窒素雰囲気下に保持した。抜出した混合物を、一連のフィルターを通して、15g/分の最大速度でCFSTR中に供給し、その中で最終段階重合を行って、二つのポリマーの分子的に混和性のブレンドを得た。第2のポリマーの形成は、120~125℃の範囲の温度で同様に行った。攪拌速度及び圧力は、第1のポリマーの調製において用いたものと同様であった。減圧ポンプを具備したスティックミキサーを用いたストリッピングで、未重合MMA、EA及びモノメトキシポリ(エチレングリコール(400)モノメタクリレート)を2段階コポリマー溶液流出液から除去した。未重合モノマーを含むストリッピングカラムからの塔頂フラクションは、回収系に送ることができ、或いは好ましくは、重合プロセスの第2段階に再循環することができる。

【0026】80~90重量%の範囲のモノマー転化率を得るために、重合反応容器(CFSTR)中の滞留時間、モノマー供給速度、開始剤及び連鎖移動剤の濃度及び重合温度を調整した。

#### 【0027】例B

第1及び第2のポリマーの乳化重合：工程  
組成物のポリマー成分は、また、乳化重合によって調製することができる。一般的な工程の例を以下に示す。

#### 【0028】1. 第1のポリマー

エチルアクリレート(EA)とモノメチルエーテルポリ(エチレングリコール(400)モノメタクリレート)(M1)との比90:10を有するモノマー混合物を調製した。混合物は、EA 54.9%、M1 6.1%、n-ドデシルメルカプタン1.5%、脱イオン(DI)水36.7%及びナトリウムドデシルベンゼンスルホネート10%水溶液0.8%を含んでいた。ス

ター、ヒーター、還流凝縮器及び窒素散布チューブを取り付けた適当なガラス容器に、DI水97.2%及び炭酸ナトリウム0.03%を加えた。混合物を70℃に加熱しながら、1時間、窒素を散布した。次に、散布速度をスweep状態にして、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート10%水溶液2.7%を混合物に加えた。次に、反応容器の温度を85℃に昇温した。この温度で、過硫酸ナトリウム0.34%及び脱イオン水99.7%からなる開始剤混合物18.03mlを反応容器に加えた。次に、反応容器中にモノマー混合物を7.56ml/分の速度で供給した。重合の進行と共に、開始剤混合物を反応容器に1.3ml/分の速度で加えた。固体の沈積を30分毎に測定した。開始剤及びモノマーの添加が完了したら、混合物を85℃に1時間保持した。次に、混合物を冷却し、重合の第2及び最終段階のため準備として、ポリエチレンジャー内で保存した。

#### 【0029】2. 第2のポリマー

メチルメタクリレート(MMA)及びEAのコポリマーである第2のポリマーを、以下に示すin-situ乳化重合法によって第1のポリマーの存在下で形成した。MMA:EA比60:40を有するモノマー混合物を調製した。混合物は、MMA 37.2%、EA 24.8%、n-ドデシルメルカプタン0.3%、DI水36.5%及びナトリウムドデシルベンゼンスルホネート10%水溶液1.2%を含んでいた。以下の手順にしたがってモノマー混合物を重合した。スター、ヒーター、還流凝縮器及び窒素散布チューブを取り付けた適当なガラス容器に、第1のポリマーのエマルジョン67.9%及びDI水32.1%を加えた。混合物を70℃に加熱しながら窒素を1時間散布した。散布速度をスweep状態にした。次に、反応容器の温度を85℃に昇温した。この温度で、過硫酸ナトリウム0.22%及び脱イオン水99.78%からなる開始剤混合物17.63mlを反応容器に加えた。次に、反応容器中にモノマー混合物を4.30ml/分の速度で供給した。重合の進行と共に、開始剤混合物を反応容器に1.17ml/分の速度で加えた。固体の沈積を30分毎に測定した。開始剤及びモノマーの添加が完了したら、混合物を85℃に1時間保持した。次に、混合物を冷却し、濾過し、凍結乾燥によってポリマーを単離した。第1及び第2のポリマーの混合物は、噴霧乾燥又は凝集によってエマルジョンから単離することもできるが、更なるイオン性不純物を導入しない方法が好ましい。

#### 【0030】実施例1~3

以下の成分の2段階の分子的に混和性のコポリマー系の調製において、調製例Aにおいて概説したバルク重合反応法を用いた。第1のポリマーは、EA及びポリ(エチレングリコール(400)モノメタクリレート)(M1)を、それぞれ19:1の重量比で含んでいた。第2のポリマーは、重量比それぞれ3:2のMMA及びEA

のコポリマーであり、合計で第2段階ポリマーの70%w/wを構成していた。得られたポリマーは、光学的に透明であり、ガラス及び金属基材に対して大きな接着性を示した。アセトンのような通常の溶媒中の2段階ポリマー及び過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>) 7.53重量%の混合物からポリマー電解質を調製した。薄膜試料を溶液からキャストし、減圧オープン中で乾燥し、イオン伝導性に関して試験した。コポリマー及び誘導されたポリマー電解質の物理特性を表I及びIIに示す。

#### 【0031】実施例4

上述の例Aのバルク重合法を用いて、以下のようにして分子的に混和性のポリマーブレンドを調製した。分子的に分散された低T<sub>g</sub>(約-53℃)のコポリマーであるP(EA-M1)の存在下における低T<sub>g</sub>(約42℃)コポリマーであるP(MMA-EA=60/40)の*in-situ*重合によってポリマーブレンドを合成した。後者のコポリマーは、エチルアクリレート及びM1をそれぞれ9:1の重量比で含む非混和性モノマー混合物から後者のコポリマーを調製して、光学的に透明なコポリマーを得た。次に、このコポリマーを、第1のポリマー、MMA及びEAモノマーをそれぞれ38:37:25の重量比で含むモノマー混合物中に溶解して引き続いて重合し、光学的に透明で、強靱で、非ブロッキング性で、ガラス及び金属基材に容易に接着するポリマーを得た。光学顕微鏡と動的機械的熱分析(DMTA)との組み合わせによって、上記のコポリマー系が分子的に混和性のコポリマー系の光学的特性(透明性及び粒径10nm未満の分散相)及び熱的特性(単一のT<sub>g</sub>)の全てを示すことが示された。アセトン中の2段階ポリマーと過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>) 7.53重量%との

物理的ブレンドによって透明で均一な溶液が得られた。溶液から調製した薄膜試料は、高いイオン伝導性を示した。熱的特性、電気的特性及び分子特性を表I及びIIに示す。

#### 【0032】実施例5〜7

これらの実施例においては、EA及びM1のポリマー単位の第1のポリマーを、MMA及びEAモノマーのポリマー単位の第2のポリマーと組み合わせた。実施例5においては、第2のポリマーを調製するのに用いた混合物の組成は、P((EA-M1)=90/10)40重量%、MMA36重量%及びEA24重量%であった。連鎖移動剤(アルキルメルカプタン)をモノマー混合物に加えて、42.6kの重量平均分子量を得た。上記に記載のように全混合物を重合して、二つのポリマーのブレンドを得た。アセトン中の種々の量のポリマー複合体及びリチウム塩、LiClO<sub>4</sub>から均一溶液を調製した。溶液をキャストし減圧オープン中で乾燥することによってフィルム試料を調製した。ポリマー及びポリマー電解質の熱的特性、分子特性及び電気的特性を表I及びIIに示す。

#### 【0033】実施例8〜11

これらの更なる実施例においては、はじめの実施例と同様に第1及び第2のポリマーを形成した。実施例10においては、第1のポリマーは、EA及びポリ(プロピレングリコール(400))モノメタクリレート(M4)のコポリマーであった。ポリマー及びポリマー電解質の熱的特性、分子特性及び電気的特性を表I〜Vに示す。

#### 【0034】

##### 【表1】

表I 実施例	第2のポリマー/ 第1のポリマー	組成 %/%	MW	T <sub>g</sub> ℃
1-第1のポリマー	EA-M1=95/5	100	30,400	-55
1	MMA-EA=60/40/Ex. 1-P	70/30		
2	MMA-EA=60/40/Ex. 1-P	50/50	30,900	-58
3	MMA-EA=60/40/Ex. 1-P	60/40		
4-第1のポリマー-1	EA-M1=95/5	100	29,200	-54
4-第1のポリマー-2	EA-M1=90/10	100	30,000	-62
4	MMA-EA=60/40/Ex. 4-P2	62/38	36,300	-46
5-第1のポリマー	EA-M1=90/10	100	25,200	-62
5	MMA-EA=60/40/Ex. 5-P	60/40	42,600	-51
6	MMA-EA=60/40/Ex. 5-P	60/40	52,400	-49
7	MMA-EA=60/40/Ex. 5-P	60/40	60,800	-33
8-第1のポリマー	EA-M1=90/10	100	25,200	-54
9	MMA-EA=60/40/Ex. 8-P	70/30	68,900	-24
10-第1のポリマー	EA-M4=90/10	100		-39
10	MMA-EA=60/40/Ex. 10-P	60/40	32,300	-39
11	MMA-EA=60/40/Ex. 10-P	50/50	32,500	-32

##### 【表2】

#### 【0035】



表 I I

実施例	ポリマー	組成 %/%	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 23℃, 非ドーブ	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 23℃ ドーブ	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 33℃ ドーブ
1	MMA-EA=60/40/Ex.1-P	70/30	$1.2 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-5}$	
2	MMA-EA=60/40/Ex.1-P	60/40	$2.8 \times 10^{-12}$	$5.7 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$
3	MMA-EA=60/40/Ex.1-P	50/50	$6.8 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5}$
4	MMA-EA=60/40/Ex.5-P	62/38	—	$3.5 \times 10^{-5}$	$15 \times 10^{-5}$

【0036】

【表3】

表 I I I

複合体中のポリマー No., %	複合体中の LiClO <sub>4</sub> %	MW $\times 10^{-3}$	イオン伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 23℃
6, 92.1	7.9	42.6	$1.6 \times 10^{-5}$
7, 92.1	7.9	52.4	$2.0 \times 10^{-5}$
8, 92.1	7.9	60.8	$1.2 \times 10^{-5}$
6, 90	10	42.6	$0.2 \times 10^{-5}$
7, 90	10	52.4	$7.2 \times 10^{-5}$
8, 90	10	60.8	$0.8 \times 10^{-5}$
6, 85	15	42.6	$6.0 \times 10^{-5}$
7, 85	15	52.4	$3.6 \times 10^{-5}$
8, 85	15	60.8	$0.8 \times 10^{-5}$

【0037】

【表4】

表 I V

複合体中のポリマー No., %	複合体中の LiClO <sub>4</sub> %	MW $\times 10^{-3}$	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 23℃	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 33℃
9, 92.1	7.9	68.9	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-5}$
10, 92.1	7.9	32.3	$1.6 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-5}$
9, 90	10	68.9	$6.5 \times 10^{-5}$	$11.0 \times 10^{-5}$
10, 90	10	32.3	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.9 \times 10^{-5}$
9, 85	15	68.9	$5.4 \times 10^{-5}$	$11.3 \times 10^{-5}$
10, 85	15	32.3	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$

【0038】

【表5】

表 V

複合体中のポリマー No., %	複合体中の LiClO <sub>4</sub> %	Tg ℃	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 23℃	イオン 伝導度 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 33℃
11, 92.1	7.9	-35	$3.3 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$
11, 90	10	-30	$0.9 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$
11, 85	15	-37	$4.3 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$

【0039】ac法によって測定したイオン伝導度は電池中において用いる固体状態電解質の特性を測定するためには不十分であるとの知見のため、二つの全ての固体状態電気化学セルを製造し、評価した。同定の目的のために、セルは、表VIにおいてセルA及びセルBと標識

した。それぞれのセルは、 $40.32\text{cm}^2 \times 34\text{ミル}$ のリチウム箔アノードを有する。リチウムイオン伝導体及びリチウムアノードとカソードとのセパレーターの両方として機能するポリマー電解質膜は、表面積においてリチウムアノードに匹敵するもので、厚さ20ミルであ

った。セルAのポリマー電解質は、二つのポリマー、P (EA-M1=90/10) / P (MMA-EA=60/40) = 70/30及び10重量%の乾燥LiClO<sub>4</sub>塩の混合物から調製した。これによって、エチレンオキシド (EO) とリチウムイオン (Li<sup>+</sup>) とのモル比それぞれ1.2:1を得る。カソード層は、50重量%のTiS<sub>2</sub> (層間化合物)、40重量%の固体ポリマー電解質及び10重量%の炭素アセチレンブラックから調製してプラスチックの複合体 (2ミル) を形成し、この裏側に厚さ5ミルのニッケル箔集電装置を配置した。リチウムアノードにも、同様に、裏側に厚さ5ミルのニッケル箔集電装置を配置した。全ての構成部品を、2層の厚さ0.75インチのポリ (メチルメタクリレート) シートの間に密封した。

【0040】セルBは、セルAと同様に製造したが、電解質層の組成においてセルAと異なる。セルBのポリマー電解質層は、2重量%の乾燥LiClO<sub>4</sub>塩及び98重量%の2段階アクリルコポリマー: P (EA-M1=90/10) / P (MMA-EA=60/40) = 1:1の混合物から形成した。これは、それぞれ、EO:Li<sup>+</sup>モル比4:1に相当する。

【0041】セルA及びセルBの両方の活性カソード物

表VI

電池	OCV, (V)	電流密度, mA/cm <sup>2</sup>
典型的なLi/TiS <sub>2</sub> セル	2.60	0.20
セルA	2.45	---
セルB	3.00	0.25

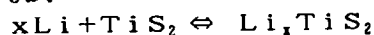
#### 【0043】比較実施例12

比較の目的で、従来のポリ (エチレンオキシド) (PEO) - LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>電解質の試料を調製し、アクリル電解質を評価するのに用いたものと同様の条件下で試験した。PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>電解質を、EO:Li<sup>+</sup>のモル比それぞれ8:1の高分子量PEO (Mw=10<sup>6</sup>) 及びLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>塩の混合物から調製した。アセトニトリル中の混合物からフィルム試料をキャストした。フィルムを50℃で48時間乾燥し、更に完全な減圧下で24時間乾燥した。次に、フィルムを、コンプレックスインピーダンス法によってイオン伝導度に関して試験した。表VIIに示すデータから、(PEO)<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>ポリマー電解質のイオン伝導度は、本発明の典型的なリチウム塩/ポリマーブレンド電解質よりも

表VII: イオン伝導度 (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) (実施例12)

	温度 ℃	厚さ ミル	イオン伝導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
PEO/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> =69/31	25	24.9	6.0×10 <sup>-9</sup>
PEO/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> =69/31	73	22.6	3.3×10 <sup>-6</sup>
参照	25		1.5×10 <sup>-7</sup>
参照	73		3.0×10 <sup>-5</sup>

質 (active cathode material) は挿入化合物二硫化チタン (TiS<sub>2</sub>) であった。この物質は、電解質層からリチウムイオンを可逆的に挿入/脱離 (insertion/deinsertion) することのできる開放構造 (open structure) を有している。電気化学的放電プロセスにおいて、リチウムイオンはアノードから、電解質層を通過して移動して、六方晶最密構造硫黄原子の二つのシートの間に固定されるようになる。セルの再充電中には逆の電気化学的プロセスが起こる。Li/TiS<sub>2</sub>対の電気化学反応は次式:



で示され、0<x<1に関して2.6Vの開回路電圧 (OCV) を与える。OCVは、TiS<sub>2</sub>中のLi<sup>+</sup>イオンの濃度xが1に近づくに連れて低下する。セルは完全に放電した状態になる。製造の直後に複合メーターを用いることによってセルA及びセルBの両方のOCVを測定したところ、それぞれ2.45及び3.004Vであった。また、セルBの電流密度を測定したところ、表VIに示すように、Li/TiS<sub>2</sub>セルに関して報告されているものに匹敵するものであった。

【0042】

【表6】

少なくとも10<sup>3</sup>のオーダーで低いことが分かる。(PEO)<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>に関して測定したイオン伝導度値は、この系のポリマー電解質に関する従来技術において同様に測定された値の範囲内であることに注意すべきである。表VIIにおいて分かるように、ポリ (エチレンオキシド) 及びリチウム塩 (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) の組み合わせをベースとする電解質膜は、その結晶質からアモルファスへの遷移領域である73℃を超える場合のみ有用なイオン伝導度値に接近する。したがって、この膜を用いたリチウムポリマー電池は、雰囲気温度よりも高い温度、通常は約100℃で操作しなければならない。

【0044】

【表7】

(9)

特開平10-106345

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

B

